



(19)

(11) Publication number:

03280536 A

Generated Document

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 02081853

(51) Intl. Cl.: H01L 21/302 H01L 21/316

(22) Application date: 29.03.90

(30) Priority:

(43) Date of application publication: 11.12.91

(84) Designated contracting states:

(71) Applicant: TOSHIBA CORP

(72) Inventor: NISHINO HIROTAKE
HAYASAKA NOBUO
OKANO HARUO

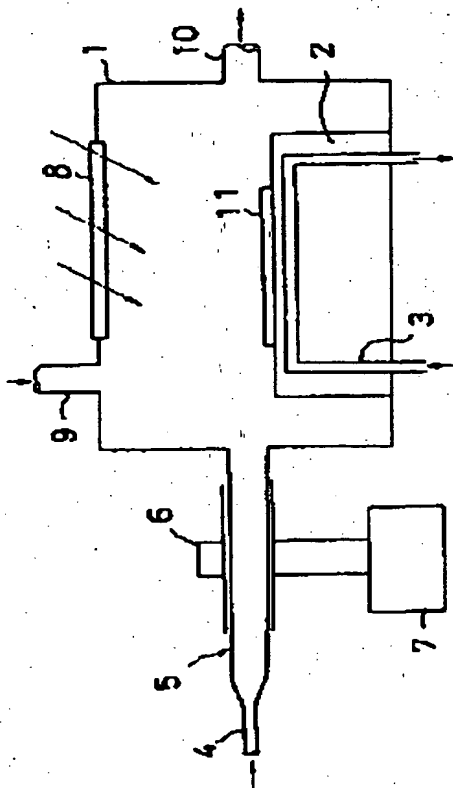
(74) Representative:

(54) SURFACE PROCESS METHOD AND DEVICE

(57) Abstract:

PURPOSE: To perform high-speed etching removal of an oxide film without damaging a process substrate by cooling the process substrate, which is placed in a reaction container and on the surface of which an oxide film has been formed, and activating and introducing a gas which includes hydrogen, halogen, and other elements into the reaction container.

CONSTITUTION: After a silicon wafer 11, on the surface of which an oxide film has been formed, is placed on a susceptor 2 in a reaction container 1 and is cooled to a temperature of about 5° C, a vacuum pump is started, the gas in the reaction container 1 is removed through an air release tube, and a desired vacuum level is obtained. Next, 1Torr of SF₆ and 2Torr of H₂O is introduced into a discharge tube 5 through a gas input port 4, 50W, 2.45GHz microwaves are imprinted to the discharge tube 5 by a high-frequency power source 7 and a waveguide 6, causing the pass to discharge and decompose, and the activated gas is introduced into the container 1. As a result, excellent etching of the silicon oxide film on the surface of the silicon wafer 11 placed on the susceptor 2 is achieved, but no etching occurs on the silicon wafer.



BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

平3-280536

⑤ Int. Cl.⁵H 01 L 21/302
21/316

識別記号

N
P

庁内整理番号

8122-4M
6940-4M

④ 公開 平成3年(1991)12月11日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑬ 発明の名称 表面処理方法及びその装置

⑭ 特 願 平2-81853

⑮ 出 願 平2(1990)3月29日

⑯ 発 明 者 西 野 弘 剛 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑯ 発 明 者 早 坂 伸 夫 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑯ 発 明 者 岡 野 晴 雄 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑰ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑱ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

表面処理方法及びその装置

2. 特許請求の範囲

(1) 表面に酸化膜が形成された被処理基体を反応容器に収納した後、前記被処理基体を冷却しながら水素元素、ハロゲン元素及び他の元素をガスを前記反応容器とは別の領域で活性化して前記反応容器内に導入することにより、前記水素元素、ハロゲン元素及び他の元素を含む薄膜又は液体を前記被処理基体表面に形成し、前記酸化膜をエッチング除去することを特徴とする表面処理方法。

(2) 表面に酸化膜が形成された被処理基体が収納される反応容器と、前記被処理基体を冷却する手段と、水素元素、ハロゲン元素及び他の元素を含むガスを前記反応容器内とは別の領域で活性化する手段と、前記水素元素、ハロゲン元素及び他の元素を含む活性化されたガスを前記反応容器内に導入する手段とを具備したことを特徴とする表面処理装置。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は、半導体装置の製造に用いられるシリコンウェハ等の被処理基体表面に生成された酸化膜をエッチング除去する表面処理方法及びその装置に関する。

(従来の技術)

半導体装置の製造において、半導体表面や金属表面の自然酸化膜は①コンタクト抵抗や多層配線の配線抵抗を増大させる、②選択CVDや選択エッチングの選択性を低下させる、③半導体や金属の薄い酸化膜の膜質、均一性を低下させる、④不純物拡散やエピタキシャル成長を阻害させる、等の問題を招くため、ドライエッチングにより前記自然酸化膜を除去することが望まれている。また、トレンチキャパシタの形成に際しての溝角部の曲面化、溝側壁の表面の荒れ除去を目的として行われる犠牲酸化で形成される酸化膜、固相拡散に用いられる不純物を含む酸化膜、コンタクトホ

ールやヴィアホール部の層間絶縁膜等、半導体装置の製造時での種々のプロセスにおいて酸化膜の除去が必要となる。

上述した種々の酸化膜を除去する方法としては、従来よりプラズマ等により生成したイオンで自然酸化膜等をイオンエッチングする方法が行われている。しかしながら、かかる方法ではイオン衝撃により下地である半導体基板、金属膜等にダメージが与えられるという問題を招く。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、上記従来の課題を解決するためになされたもので、下地である半導体基板等の被処理基体にダメージを与えることなく、基体表面の酸化膜を高速でエッチングし得る表面処理方法、並びにかかる酸化膜のエッチングを簡単な構造で実現し得る表面処理装置を提供しようとするものである。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

本発明に係わる表面処理方法は、表面に酸化

膜が形成された被処理基体を反応容器に収納した後、前記被処理基体を冷却しながら水素元素、ハロゲン元素及び他の元素をガスを前記反応容器とは別の領域で活性化して前記反応容器内に導入することにより、前記水素元素、ハロゲン元素及び他の元素を含む薄膜又は液体を前記被処理基体表面に形成し、前記酸化膜をエッチング除去することの特徴とするものである。

上記酸化膜としては、例えばシリコン酸化膜、シリコンナイトライドの酸化膜、又はAl、Cu、W、Mo、Ti、Ta、Bなどの酸化物、それらのシリサイド、ナイトライドの酸化膜等を挙げることができる。

上記被処理基体表面の酸化膜上に生成される水素、ハロゲン元素及び他の元素を含む薄膜を具体的に例示すると、NH₃、X(X: フッ素、塩素などのハロゲン元素)、NH₄、HX₂、PH₃、X、AsH₃、X等が挙げられる。前記液体を具体的に例示すると、HBF₄、HPF₄、HSO₃F等が挙げられる。また、前記液体はハロゲン化水素

を溶解したものでよい。かかる液体としては、例えばHCN、CH₃CN、H₂S、POCl₃、H₂O、液状有機化合物(CH₃OH、C₂H₅OHなど)、H₂SO₄、H₂SO₃、HNO₃、H₂CO₃、H₃PO₄、H₂BO₃、H₂AsO₄等が挙げられる。

上述した薄膜、液体は、それらの構成元素を含むガスを活性化し、反応させることで形成することができる。かかる薄膜、液体の構成元素を含むガス種を、下記第1表に具体的に例示する。なお、下記第1表において1つのガス種で2種以上の元素のガス種として兼用できる。例えば、ホウ素のハロゲン化物ではハロゲン元素とホウ素とを、炭素のハロゲン化物ではハロゲン元素と炭素とを、リンのハロゲン化物ではハロゲン元素とリンとを、イオウのハロゲン化物ではハロゲン元素とイオウとを、それぞれ兼用できる。

元素	ガス	例
水素	H ₂	水素
	H ₂ O	水素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	酸素
	O ₃	酸素
フッ素	HF	フッ素
	CF ₄	フッ素
塩素	HCl	塩素
	CCl ₄	塩素
ホウ素	BH ₃	ホウ素
	BH ₃ Cl ₃	ホウ素
炭素	CH ₄	炭素
	CH ₃ CN	炭素
窒素	NH ₃	窒素
	NH ₄ Cl	窒素
酸素	O ₂	

本発明に係わる表面処理装置は、表面に酸化膜が形成された被処理基体が収納される反応容器と、前記被処理基体を冷却する手段と、水素元素、ハロゲン元素及び他の元素を含むガスを前記反応容器内とは別の領域で活性化する手段と、前記水素元素、ハロゲン元素及び他の元素を含む活性化されたガスを前記反応容器内に導入する手段とを具備したを特徴とするものである。

本発明に係わる表面処理装置は、単独でも或いは酸化膜形成装置（酸化炉）、CVD装置などの成膜装置、エピタキシャル成長装置、イオン注入装置、エッチング装置の前処理装置として用いることが可能である。

（作用）

本発明によれば、表面に酸化膜が形成された被処理基体を反応容器に収納した後、前記被処理基体を冷却しながら水素元素、ハロゲン元素及び他の元素をガスを前記反応容器とは別の領域で活性化して前記反応容器内に導入することにより、前記水素元素、ハロゲン元素及び他の元素を含む

被処理基体を設置するための支持台 2 が設置されている。冷却用パイプ 3 は、前記支持台 2 に設置される被処理基体を冷却するために該支持台 3 に埋設されている。前記パイプ 3 の両端は、前記反応容器 1 の外部に延出され、冷却ガスや冷却液体が一端側から供給され、他端側から流出される。これにより、被処理基体を約 -50℃ まで冷却することができる。また、図示しないヒータは前記支持台 2 に埋設され、該支持台 2 上に設置される被処理基体を 1000℃ 位まで加熱できるようになっている。

一端にガス導入口 4 を有するアルミナ製の放電管 5 は、前記反応容器 1 の側壁に連結されている。導波管 6 は、前記放電管 5 に設けられており、かつ該導波管 6 の他端には該導波管 6 を通して前記放電管 5 に例えば 2.45GHz の高周波を印加するための高周波電源 7 が連結されている。石英製の窓 8 は、前記反応容器 1 の上壁に設けられ、該窓 8 を通して前記支持台 2 上に設置される被処理基体に光を照射できるようになっている。ガス導入口 9

薄膜又は液体を前記被処理基体表面に形成し、前記酸化膜をエッチング除去することによって、下地としてのシリコンウェハ等の被処理基体にダメージを与えることなく、酸化膜を高速でエッチング除去できる。その結果、シリコンウェハ等の被処理基体に形成された素子特性の劣化を防止できると共に半導体装置のスループットを著しく向上できる。また、本発明の表面処理装置によれば極めて簡単な構造でシリコンウェハ等の被処理基体にダメージを与えることなく、酸化膜の高速エッチング除去を実現でき、酸化膜形成装置（酸化炉）、CVD装置などの成膜装置、エピタキシャル成長装置、イオン注入装置、エッチング装置の前処理装置等として有効に利用できる。

（実施例）

以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

実施例 1

第 1 図は、本実施例 1～3 で用いられる表面処理装置を示す概略図である。反応容器 1 内には、

9 は、前記反応容器 1 の上壁に連結され、該導入口 9 を通して該容器 1 内にアルゴン、窒素などの不活性ガスが導入される。排気管 10 は、前記反応容器 1 の側壁に連結され、該排気管 10 の他端には前記容器 1 内のガスを排気して所定の真空度にするための真空ポンプ（図示せず）が連結されている。

次に、前述した第 1 図図示の表面処理装置を用いて被処理基体であるシリコンウェハ表面の酸化膜（シリコン酸化膜）のエッチング除去方法を説明する。

まず、反応容器 1 内の支持台 2 上に表面にシリコン酸化膜が形成されたシリコンウェハ 11 を約 5℃ の温度に冷却して設置した後、図示しない真空ポンプを作動し、排気管 10 を通して反応容器 1 内のガスを排気して所定の真空度とした。つづいて、ガス導入口 4 から放電管 5 内に SF₆ を 1 Torr、H₂O を 2 Torr それぞれ導入し、高周波電源 7 及び導波管 6 により 50W、2.45GHz のマイクロ波を前記放電管 5 に印加して各ガスを放電分解させ、

活性化されたガスを前記容器 1 内に導入した。

その結果、支持台 2 に設置されたシリコンウェハ 11 表面のシリコン酸化膜は良好にエッチングされたが、シリコンウェハ 11 そのもののエッチングは皆無であった。また、ガス種の活性化手段である放電管 5 等の部材は、反応容器 1 に付設され、エッチング対象であるシリコンウェハ 11 と離れているため、該シリコンウェハ 11 がイオン衝撃に曝されることなく、全くダメージを受けない。従って、シリコンウェハ 11 表面のシリコン酸化膜を該ウェハ 11 に対して選択的にかつウェハ 11 へのダメージを与えることなくエッチング除去することができた。

実施例 2

冷却液体を支持台 2 に埋設された冷却用パイプ 1 を通して循環させたり、ヒータを作動させたりしてシリコンウェハ 11 の温度を 5℃、20℃、40℃及び 80℃に保持した状態で、前述した実施例 1 と同様な条件でウェハ 11 の処理を行った。第 2 図にシリコンウェハの温度とエッチング速度との関係

電荷を帯びている。従って、ウェハのシリコン酸化膜表面に生成される液体中の H^+ はその酸化膜の O^- と、 F^- 、 HF_2^- は Si とクーロン力で引き合い、 SiO_2 がエッチングされる。これに対し、等極性のシリコンウェハ (Si) はエッチングされない。このようにシリコンウェハ表面のシリコン酸化膜 (SiO_2) は、その酸化膜表面に HF 、 SO_2 、 H_2O が凝縮されることによりエッチングが進行するため、ウェハ温度を低くする程、前記各成分の凝縮が促進され、 SiO_2 のエッチング速度は増加する。

従って、表面処理として自然酸化膜等の荷膜 (数 10 Å 程度) を除去する場合には実用的なウェハ温度は 40℃ 以下 (40℃ の場合は約 5 分間で除去できる) が望ましく、またウェハに形成した清の表面に例えば 1000 Å の厚さの酸化膜を形成した後、除去する場合には実用的なウェハ温度は 20℃ 以下 (20℃ の場合は約 10 分間で除去できる) が望ましい。

なお、上述した実施例 1、2 でのシリコンウェ

ハを示す。第 2 図からシリコンウェハの温度が低い程、シリコン酸化膜のエッチング速度が高くなり、5℃では25℃の時に比べて約1桁速い1000Å/minにも達する。このようなシリコン酸化膜のエッチング速度の温度依存性は、次のように説明される。

SF_6 と H_2O を放電分解すると、活性な F 、 O を生じ、かつこれら F 、 O は $F + H_2O$ 、 $O + SF_6$ などの反応を誘起して HF や SO_2 などを生成する。比較的蒸気圧の低い SO_2 の一部はウェハ表面に凝縮した後、気相中に多量に存在する H_2O と反応して、ウェハのシリコン酸化膜表面に H_2SO_4 の化合物として付着される。極性を有する H_2SO_4 と、同様に高い極性を有する HF は相互に作用し易く、 HF ガスは H_2SO_4 中に取り込まれる。その結果、ウェハのシリコン酸化膜表面に H^+ や F^- 、 HF_2^- 等のイオンを含む液体が生成される。一方、シリコン酸化膜を構成する Si と O は電気陰性度が異なるため、 SiO_2 中で Si は僅かに正の電荷を、 O は負の

ハ表面のシリコン酸化膜の除去後において、ウェハ表面に単原子層以下のフッ素が残留する。かかる残留フッ素は、反応容器 1 の上壁に設けた窓 8 を通して水銀灯等の光をウェハ 11 表面に照射したり、ガス導入口 4 から放電管 5 内に H_2 ガスを導入し、高周波電源 7 及び導波管 6 により 2.45 GHz のマイクロ波を前記放電管 5 に印加して H_2 ガスを放電分解させ、活性化された H ガスを前記容器 1 内に導入したりすることにより除去することができる。

実施例 3

本実施例 3 では、前述した第 1 図に示す表面処理装置に図示しないエピタキシャル成長装置をゲートバルブを介して連結した製造設備を用いてウェハ表面にシリコンエピタキシャル層を成長する方法を説明する。

まず、(100) 面のシリコンウェハ 11 を酸処理で洗浄し、表面の有機物汚染、重金属汚染を除去した後、該ウェハ 11 を反応容器 1 内の支持台 2 上に設置し、図示しない真空ポンプを作動し、排気管

10を通して反応容器 1内のガスを排気して所定の真空度とした。つづいて、ガス導入口 4から放電管 5内に NF_3 を0.05Torr、 NH_3 を0.25Torrそれぞれ導入し、高周波電源 7及び導波管 6により50W、2.45GHzのマイクロ波を前記放電管 5に5分間印加して各ガスを放電分解させ、活性化されたガスを前記容器 1内に導入した。かかる処理に際しては、ウェハ11表面での後述する NH_3 、 F の生成量を増加させるために、冷却液体を冷却用パイプ 3を通して支持台 2に循環させてウェハ11をやくん 5℃に冷却した。この冷却処理により、冷却を行わない場合と比較して数倍程度のエッチング時間の短縮が可能となる。前記処理によりシリコンウェハ11表面の自然酸化膜は、 (NH_3) 、 SiF_4 を主成分とする薄膜に変化した。これは、 NF_3 、 NH_3 混合ガスの放電で生成した HF と NH_3 によりウェハ表面で NH_3 、 F が形成され、下記式の反応により生じたものと考えられる。



次いで、支持台 2に埋設したヒータを作動させてシリコンウェハ11の温度を150℃まで昇温し、3分間保持したところ、前記薄膜が昇華されて除去された。この時、シリコンウェハ11表面には微量のフッ素が残留した。このフッ素は、反応容器 1を真空に保持した状態で反応容器 1の上壁に設けた窓 8を通して図示しない水銀灯の光をウェハ11表面に5分間照射したところ、除去された。

次いで、反応容器 1の側壁に設けた図示しないゲートバルブを開け、反応容器 1内のウェハを該容器 1に連結したエピタキシャル成長装置に搬送し、ここでウェハ温度を900℃まで昇温し、20分間保持してウェハ表面に厚さ10μmの単結晶シリコン層をエピタキシャル成長した。

本実施例3によりウェハ表面にエピタキシャル成長された単結晶シリコン層は、転位等の欠陥が皆無であった。これに対し、ウェハ表面の自然酸化膜を除去しなかった場合には、エピタキシャル

成長がなされなかった。また、本実施例3において、自然酸化膜を除去しても、残留フッ素の除去を行わない場合には、成長した単結晶シリコン層に転位が見られた。このように本実施例3の如く、ウェハ表面の自然酸化膜及び残留フッ素の除去を行うことによりウェハ表面に良好な単結晶シリコン層を成長させることができた。

なお、上記実施例3において NF_3 、 NH_3 混合ガスを放電して NH_3 、 F を生成したが、これに限定されない。例えば、 NH_3 、 F 粉末を加熱してガス化し、そのガスを反応容器内に導入してもウェハ表面に NH_3 、 F が再生成され、実施例2と同様に自然酸化膜の除去がなされ、良好な単結晶シリコン層を成長させることができた。

実施例4

第3図は、本実施例4で用いられる表面処理装置を示す概略図である。反応容器 21内には、被処理基体を載置するための支持台 22が設置されている。冷却用パイプ 23は、前記支持台 22に設置される被処理基体を冷却するために該支持台 22に埋設

されている。前記パイプ 23の両端は、前記反応容器 21の外部に延出され、冷却ガスや冷却液体が一端側から供給され、他端側から流出される。また、図示しないヒータは前記支持台 22に埋設され、該支持台 22上に設置される被処理基体を1000℃位まで加熱できるようになっている。

一端にガス導入口 24を有するアルミナ製の放電管 25は、前記反応容器 21の上壁に連結されている。導波管 26は、前記放電管 25に設けられており、かつ該導波管 26の他端には該導波管 26を通して前記放電管 25に例えば2.45GHzの高周波を印加するための高周波電源 27が連結されている。ガス導入口 28は、前記反応容器 21の上壁に連結され、該導入口 28を通して該容器 21内にアルゴン、窒素などの不活性ガスが導入される。排気管 29は、前記反応容器 21の底部に連結され、該排気管 29の他端には前記容器 21内のガスを排気して所定の真空度にするための真空ポンプ（図示せず）が連結されている。

ロード／アンロード室 30は、前記反応容器 21の

一側壁にゲートバルブ31を介して連結されている。ガス導入口32及びガス排気管33は、前記ロード／アンロード室30の上壁及び底部にそれぞれ連結され、かつ該排気管33の他端には該室30内のガスを排気して所定の真空度にするための真空ポンプ（図示せず）が連結されている。かかる前記ロード／アンロード室30は、大気中から被処理基体（例えばシリコンウェハ）を搬入した後に真空排気されたり、予め真空排気された前記反応容器21にウェハを搬送したり、逆に反応容器21からウェハが搬入された後に大気圧に戻してウェハを取り出すことができるようになっている。

一端側にガス導入口34を有する酸化炉35は、前記ロード／アンロード室30と対向する前記容器21の側壁にゲートバルブ36を介して連結されている。コイル状のヒータ37は、前記酸化炉35の外側に巻装されている。ガス排気管38は、前記酸化炉35の底部に連結され、かつ該排気管38の他端には該酸化炉35内のガスを排気して所定の真空度にするための真空ポンプ（図示せず）が連結されている。

示さない真空ポンプを作動して排気し、酸化炉35内をアルゴンガスに置換した後、ゲートバルブ36を開けて酸化炉35内のウェハを反応容器21内の支持台22上に載置した。つづいて、ゲートバルブ36を閉じ、排気管29を通して反応容器21内を真空排気して所定の真空度とした後、冷却液体を支持台22に埋設された冷却用パイプ23を通して循環させてウェハ41を5℃に保持した状態で、ガス導入口24から放電管25内にSF₆、を1Torr、H₂Oを2Torrそれぞれ導入し、高周波電源27及び導波管26により50W、2.45GHzのマイクロ波を前記放電管25に印加して各ガスを放電分解させ、活性化されたガスを前記容器21内に導入した。この処理を3分間行うことにより、第4図(c)に示すよう酸化膜43が完全に除去され、トレンチ42の開口部及び底部の角部が曲面形状になると共に、側面も滑らかになった。

次いで、放電管25から反応容器21内への活性ガスの導入を停止し、ガス導入口28からアルゴンガスを反応容器21内に導入し、真空ポンプを作動し

次に、前述した第3図図示の表面処理装置を用いて被処理基体であるシリコンウェハにトレンチエッチングを形成する方法を第4図(a)～(f)を参照して説明する。

まず、第4図(a)に示すようにp型シリコンウェハ41に反応性イオンエッチングにより溝（トレンチ）42を形成した。この時、トレンチ42の開口部及び底部の角部は急峻であり、かつ側面には荒れが生じている。つづいて、このウェハ41を第3図に示すロード／アンロード室30に搬送した後、ゲートバルブ31、36を開け、ウェハ41を反応容器21を通して酸化炉35内に搬送した。ひきつづき、ゲートバルブ36、31を閉じ、ガス導入口34から酸素ガスを酸化炉35内に導入しながらコイル状のヒータ37によりウェハを1000℃に加熱して酸化処理（犠牲酸化処理）を施すことにより、第4図(b)に示すようにトレンチ42内を含むウェハ41表面に厚さ2000Åの酸化膜43を形成した。

次いで、酸化炉35内にアルゴンガスをガス導入口34から供給しながら、排気管38に連結された図

で反応容器1内のガスを真空排気してアルゴンガスに置換した後、ゲートバルブ31を開け、支持台22上のウェハを該ゲートバルブ31を通して予め排気管33を通して真空排気されたロード／アンロード室30内に搬送した。つづいて、ゲートバルブ31を閉じ、ロード／アンロード室30内を大気圧に戻した後、該室30内のウェハを取り出し、イオン注入装置に搬送し、ここで酸素のイオン注入を行うことにより第4図(d)に示すようにトレンチ42の内面を含むウェハ41表面にn⁺型拡散層からなる下部電極44を形成した。この工程において、トレンチ42を含むウェハ41表面に薄い自然酸化膜45が形成された。

次いで、ウェハをロード／アンロード室30内に搬送し、該室30内を排気管33を通して真空排気した後、ゲートバルブ31を開け、ウェハを該ゲートバルブ31を通して反応容器21内の支持台22上に設置した。つづいて、ゲートバルブ31を閉じ、排気管29を通して反応容器21内を所定の真空度とした後、冷却液体を支持台22に埋設された冷却用パイ

ブ23を通して循環させてウェハ41を5℃に保持した状態で、ガス導入口24から放電管25内にSF₆を1Torr、H₂Oを2Torrそれぞれ導入し、高周波電源27及び導波管26により50W、2.45GHzのマイクロ波を前記放電管25に印加して各ガスを放電分解させ、活性化されたガスを前記容器21内に導入した。この処理を1分間行うことにより、第4図(e)に示すよう自然酸化膜45が完全に除去された。この処理後において、ウェハ表面にフッ素が残留する。このため、ガス導入口24から放電管25内にH₂ガスを0.3Torr導入し、高周波電源27及び導波管26により50W、2.45GHzのマイクロ波を前記放電管25に印加してH₂ガスを放電分解させ、活性化されたH₂ガスを反応容器21内に導入し、10分間保持させることにより前記ウェハ表面のフッ素を除去した。

次いで、放電管25から反応容器21内への活性ガスの導入を停止し、ガス導入管28からアルゴンガスを反応容器21内に導入し、真空ポンプを作動して反応容器1内のガスを真空排気してアルゴンガ

本実施例4で形成された複数のトレンチキャパシタの絶縁破壊耐圧を調べた。その結果、トレンチキャパシタのうち95%が1MV/cm以上の耐圧を示した。これに対し、キャパシタ酸化膜の形成前に自然酸化膜を除去しなかった場合には、1MV/cm以上の耐圧を示すトレンチキャパシタが全体の30%以下であった。このように本発明に係わる表面処理装置を用いることにより、膜質が良好なキャパシタ酸化膜を形成できる。

また、湿性酸化により形成した酸化膜を第3図に示す装置の反応容器内で除去する際、ウェハ温度を室温に保持した場合には20分間の処理が必要であったが、冷却用パイプへの冷却液体の循環によるウェハ温度を5℃に冷却することにより前記酸化膜を2分間で除去でき、処理時間の短縮を図ることができる。かかる冷却による作用は、反応容器内に活性なNH₃、F等を導入して酸化膜をエッチング除去する場合も同様である。

なお、上記各実施例ではシリコンウェハを被処理基体として反応容器等に設置して表面の酸化膜

に置換した後、ゲートバルブ36を開けてウェハを予め所定の真空度に保持された酸化炉35内に搬送した。つづいて、ゲートバルブ36を閉じ、ガス導入口34から酸素ガスを酸化炉35内に導入しながらコイル状のヒータ37によりウェハを900℃に加熱して酸化処理を施すことにより、トレンチ42内を含むウェハ41表面に厚さ50Åのキャパシタ酸化膜46を形成した。ひきつづき、排気管38に連結された図示しない真空ポンプを作動して排気し、酸化炉35内をアルゴンガスに置換した後、ゲートバルブ36、31を開けて酸化炉35内のウェハを反応容器21を通して予め真空排気されたロード／アンロード室30内に搬送した。この後、ゲートバルブ31を閉じ、ロード／アンロード室30内を大気圧に戻した後、該室30内のウェハを取り出し、CVD装置に搬送し、ここでリン添加多結晶シリコンの堆積を行うことにより第4図(f)に示すようにトレンチ42の内面を含むウェハ41のキャパシタ酸化膜46上にリン添加多結晶シリコンからなる上部電極47を形成した。

を除去する方法について説明したが、反応容器の内壁、放電管内壁、ガス導入管や排気管の内壁の清浄化のためにそれら内壁の付着物を除去してもよい。

【発明の効果】

以上詳述した如く、本発明によれば下地である半導体基板等の被処理基体にダメージを与えることなく、基体表面の酸化膜を高速でエッチングし得る表面処理方法、並びにかかる酸化膜のエッチングを簡単な構造で実現し得る表面処理装置を提供できる。

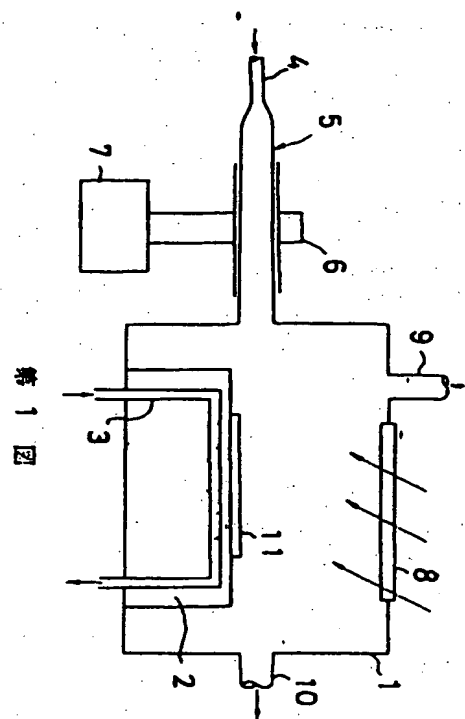
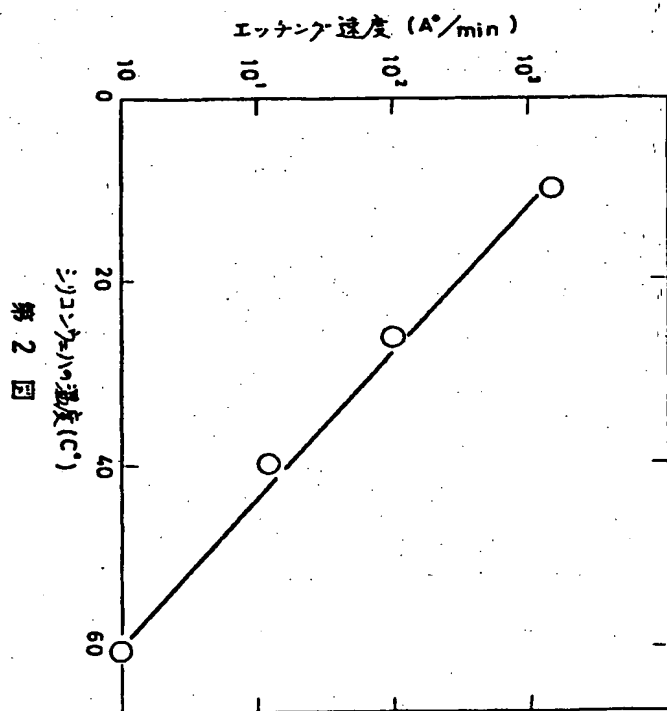
4. 図面の簡単な説明

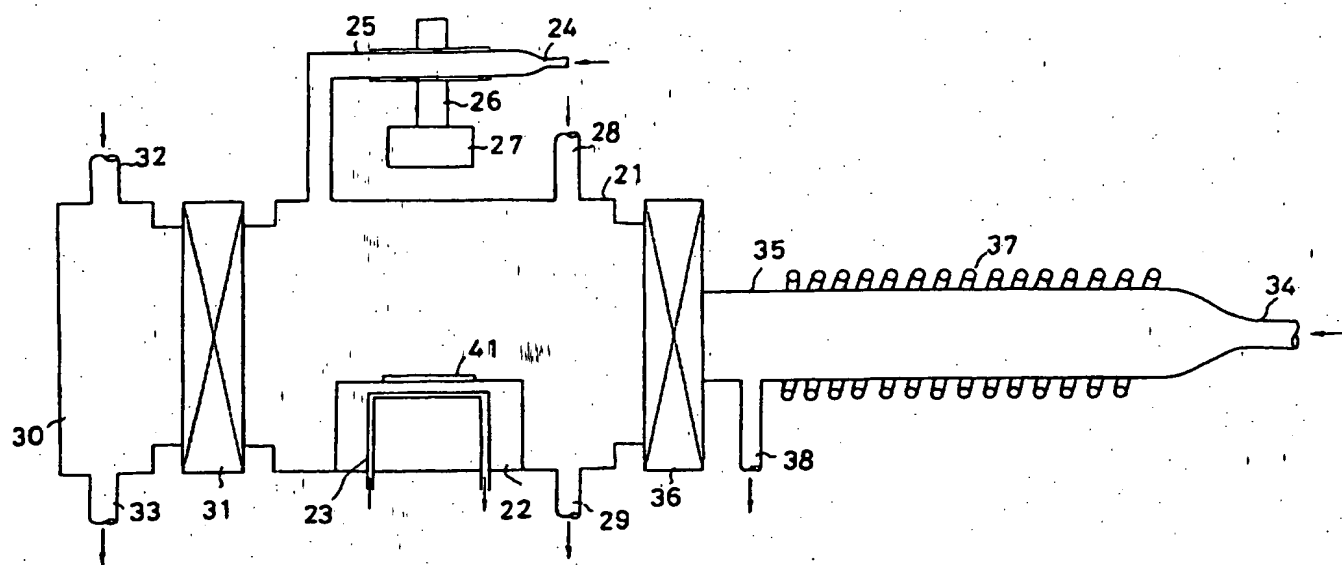
第1図は本発明の実施例1～3で用いられる表面処理装置を示す概略図、第2図はシリコンウェハの温度とエッチング速度との関係を示す特性図、第3図は本発明の実施例4で用いられる表面処理装置を示す概略図、第4図(a)～(f)は実施例4のトレンチキャパシタの製造工程を示す断面図である。

1、21…反応容器、2、22…支持台、5、25

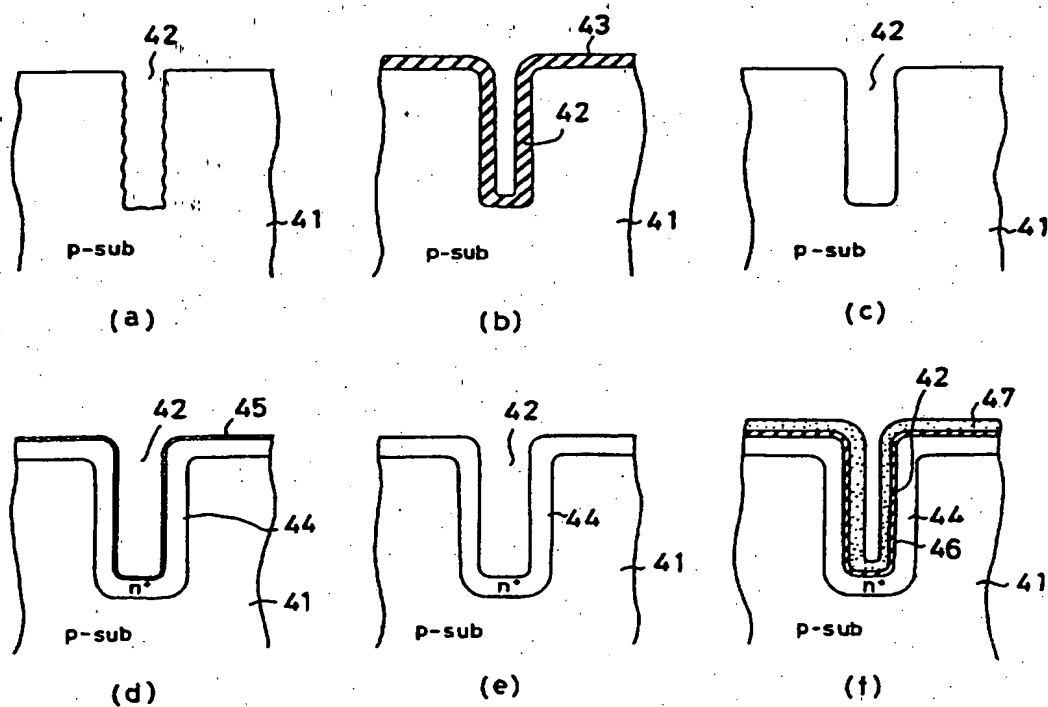
…放電管、6、26…導波管、7、27…高周波電源、
8…窓、11、41…シリコンウェハ、30…ロード/
アンロード室、31、36…ゲートバルブ、35…酸化
炉、37…コイル状のヒータ、42…トレンチ、43…
酸化膜、44…下部電極、46…キャパシタ酸化膜、
47…上部電極。

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦





第 3 章



第 4 圖

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.